

22.9.05 EA

02017 253.2 EA



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 196 47 368 A 1

⑯ Aktenzeichen: 196 47 368.3
⑯ Anmeldetag: 15. 11. 96
⑯ Offenlegungstag: 20. 5. 98

⑯ Int. Cl. 6:
C 09 K 3/00

C 09 D 1/04
C 09 D 183/04
D 06 M 11/79
D 06 M 15/643
C 08 L 83/04
B 05 D 7/26
C 03 C 25/02
B 27 K 3/52
// D 06M 15/657, C 09D
7/12, 17/00, C 08G
77/04

DE 196 47 368 A 1

⑯ Anmelder:

Institut für neue Materialien gemeinnützige GmbH
Universität des Saarlandes, 66123 Saarbrücken, DE

⑯ Erfinder:

Jonschker, Gerhard, 66583 Spiesen-Elversberg, DE;
Mennig, Martin, 66287 Quierschied, DE; Schmidt,
Helmut, 66130 Saarbrücken, DE

⑯ Vertreter:

Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803
München

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verbundwerkstoffe

⑯ Beschrieben wird ein Verbundwerkstoff, der gekennzeichnet ist durch ein Substrat und ein damit in funktionsnellem Kontakt stehendes Nanokomposit, das erhältlich ist durch Oberflächenmodifizierung von
a) kolloidalen anorganischen Partikeln mit
b) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel
(I)

$R_x\text{-Si-A}_{4-x}$

worin die Reste A gleich oder verschieden sind und Hydroxylgruppen oder hydrolytisch abspaltbare Gruppen darstellen, ausgenommen Methoxy, die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen und x den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane $x \geq 1$ ist;

unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge, bezogen auf die vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, unter Bildung eines Nanokomposit-Sols, gegebenenfalls weitere Hydrolyse und Kondensation des Nanokomposit-Sols vor dem Inkontaktbringen mit dem Substrat und anschließende Härtung.

DE 196 47 368 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Verbundwerkstoffe, die gekennzeichnet sind durch ein Substrat und ein damit in funktionellem Kontakt stehendes Nanokomposit, das erhältlich ist durch Oberflächenmodifizierung von

- a) kolloidalen anorganischen Partikeln mit
- b) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste A gleich oder verschieden sind und Hydroxylgruppen oder hydrolytisch abspaltbare Gruppen darstellen, ausgenommen Methoxy, die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen und x den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane $x \geq 1$ ist;

unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge, bezogen auf die vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, unter Bildung eines Nanokomposit-Sols, gegebenenfalls weitere Hydrolyse und Kondensation des Nanokomposit-Sols vor dem Inkontaktkringen mit dem Substrat und anschließende Härtung.

Das Substrat kann die verschiedensten physikalischen Formen aufweisen und z. B. teilchen-, flocken-, faser-, band-, blattfolien-, platten- oder blockförmig sein, eine Schichtstruktur aufweisen oder einen Formkörper von beliebiger Gestalt darstellen. Der Ausdruck "Substrat" umfasst jedoch keine Glasfasern, Mineralfasern und Holzwerkstoffe.

Der obige Ausdruck "teilchenförmig" soll Pulver, Mehle, Granulate, Späne, Schnitzel, Kugelchen, Perlen und allgemein alle Teilchen mit regelmäßiger oder unregelmäßiger Gestalt umfassen.

Auch das Nanokomposit kann in unterschiedlichen Verteilungsformen vorliegen. Beispielsweise kann das Nanokomposit als kontinuierliche Beschichtung oder Überzug das Substrat ganz oder teilweise bedecken oder laminatartig zwischen mehreren Substraten vorliegen. Spezielle Beispiele für Verbundwerkstoffe dieser Art sind Faserverbundwerkstoffe auf Basis von Aramiden oder Kohlenstofffasern, Gießereikerne, die das Nanokomposit als Kernsandbindemittel enthalten, mit Hochtemperatur-Korrosionsschutzschichten versehene Metallsubstrate, mit einer temperaturbeständigen Imprägnierung versehene Fasern, Zwerne, Garne und Halbzeuge wie Gewebe, Gewirke, Gestricke, Geflechte, Vliese und Filze, oder Formkörper aus Glas oder Keramik, die über das Nanokomposit mit einer Metall- (z. B. Aluminium-) Folie verbunden (kaschiert) sind. Das Nanokomposit kann auch als Appretur bzw. Versteifung, Diffusionssperre, Auslaugsperre, Oxidationschutzschicht, Elektroisolationsschicht oder zur Planarisierung eingesetzt sein.

Alternativ kann das Nanokomposit diskontinuierliche oder auch punktförmige Kontaktstellen zwischen mehreren Substraten bilden und z. B. matrixartig ein teilchen-, flocken- oder faserförmiges Substrat verbinden, wie dies z. B. bei Dämmstoffen der Fall ist.

Als Substratmaterialien für die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe eignen sich die verschiedensten anorganischen oder organischen, natürlichen oder synthetischen Materialien.

Beispiele für geeignete Substratmaterialien sind Nichtmetalle wie Bor und Silicium sowie Metalle wie Eisen, Chrom, Kupfer, Nickel, Aluminium, Titan, Zinn, Zink und

Silber und entsprechende Legierungen (z. B. Messing Stahl, Bronze) in Form von Pulvern, Fasern, Folien, Geweben, Blechen und Formstücken; Glasmaterialien in Form von Pulvern, Flocken, Platten oder Formstücken; Keramikmaterialien in Form von Pulvern, Fasern, Geweben, Vliesstoffen, Flocken, Platten und Formstücken; Kohlenstoff (Ruß, Graphit, Fullerene) in Form von Pulvern, Fasern, Schichten, Platten und Formstücken; Oxide wie SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , CuO , Cu_2O , In_2O_3 , Mn_2O_3 , PbO , PdO , SnO_2 , TiO_2 , ZnO und ZrO_2 ; Nitride wie BN , Si_3N_4 und TiN ; Carbide wie SiC , TiC und B_4C ; Silicide, nicht-stöchiometrische Verbindungen (z. B. $SiO_x C_y N_z$), Komposite und Hybride in Form von Pulvern und Fasern; vorzugsweise temperaturbeständige Kunststoffe wie Polyolefine, Fluoropolymere wie Teflon, Homo- und Copolymerivate von Vinylhalogeniden oder Vinylestern, Polycarbonate, Polyester, Polyurethane, Aramide, Polyamide, Acrylharze, Silicone und Ormocere in Form von Fasern, Granulat, Folien, Filzen, Geweben, Vliesstoffen, Platten und Formstücken; Naturfasern und -stoffe wie Baumwolle, Hanf, Jute, Sisal und Stroh; und Mineralien wie Montmorillonite, Bentonite, Glimmer, Vermiculit, Perlit, Ferrit, Spinelle, z. B. Magnetit oder Kupferchromspinell, Schwerspat, Flußspat, Asbest, Talkum, Aerogele, Sande und Tone.

Unter faserförmigen Substraten werden sowohl Einzelfasern, einschließlich Hohlfasern und Whisker, als auch entsprechende Faserbündel, Schnüre, Tauen, Zwerne und Garne sowie Halbzeuge wie Gewebe, Gewirke, Gestricke, Geflechte, Textilien, Vliesstoffe, Filze, Bahnen und Matten verstanden. Konkrete Beispiele hierfür sind Kohlenstofffasern, Gewebe aus Baumwolle und Kunststoffen, Metallfasern und Metallgewebe.

Das erfindungsgemäß eingesetzte Nanokomposit wird hergestellt durch Oberflächenmodifizierung von kolloidalen anorganischen Partikeln (a) mit einem oder mehreren Silanen (b) gegebenenfalls in Gegenwart von anderen Zusatzstoffen (c) unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses.

Einzelheiten des Sol-Gel-Prozesses sind bei C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, New York, Sydney (1990) und in den DE 19 41 191, DE 37 19 339, DE 40 20 316 und DE 42 17 432 beschrieben.

Dort sind auch spezielle Beispiele für die erfindungsgemäß einsetzbaren Silane (b) sowie deren hydrolytisch abspaltbare Reste A und hydrolytisch nicht abspaltbare Reste R angegeben.

Bevorzugte Beispiele für hydrolytisch abspaltbare Gruppen A sind Wasserstoff, Halogen (F, Cl, Br und I, insbesondere Cl und Br), Alkoxy (insbesondere C_{2-4} -Alkoxy, wie z. B. Ethoxy, n -Propoxy, i -Propoxy und Butoxy), Aryloxy (insbesondere C_{6-10} -Aryloxy, z. B. Phenoxy), Alkaryloxy (z. B. Benzylxyloxy), Acyloxy (insbesondere C_{1-4} -Acyloxy, wie z. B. Acetoxy und Propionyloxy) und Alkylcarbonyl (z. B. Acetyl). Ebenfalls geeignete Reste A sind Aminogruppen (z. B. Mono- oder Dialkyl-, -aryl- und -aralkylaminogruppen mit den oben genannten Alkyl-, Aryl- und Aralkylresten), Amidgruppen (z. B. Benzamido) und Aldoxim- oder Ketoximgruppen. Zwei oder drei Reste A können zusammen auch eine das Si-Atom komplexierende Gruppierung bilden, wie dies z. B. bei Si-Polyolkomplexen der Fall ist, die sich von Glykol, Glycerin oder Brenzkatechin ableiten. Besonders bevorzugte Reste A sind C_{2-4} -Alkoxygruppen, insbesondere Ethoxy. Methoxygruppen sind für die Zwecke der Erfindung weniger geeignet, da sie zu hohe Reaktivität aufweisen (kurze Verarbeitungszeit des Nanokomposit-Sols) und zu Nanokompositen bzw. Verbundmaterialien mit ungenügender Flexibilität führen können.

Die genannten hydrolysierbaren Gruppen A können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten tragen, z. B. Halogenatome oder Alkoxygruppen.

Die hydrolytisch nicht abspaltbaren Reste R sind vorzugsweise ausgewählt aus Alkyl (insbesondere C₁₋₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl), Alkenyl (insbesondere C₂₋₄-Alkenyl, wie z. B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkinyl (insbesondere C₂₋₄-Alkinyl, wie Acetylenyl und Propargyl), Aryl (insbesondere C₆₋₁₀-Aryl, wie z. B. Phenyl und Naphthyl) und den entsprechenden Alkaryl- und Arylalkylgruppen. Auch diese Gruppen können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten, z. B. Halogen-, Alkoxy-, Hydroxy-, Amino- oder Epoxidgruppen, aufweisen.

Die oben genannten Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylgruppen schließen die entsprechenden cyclischen Reste, wie z. B. Cyclopropyl, Cyclopentyl und Cyclohexyl, ein.

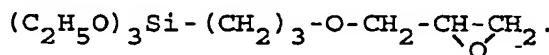
Besonders bevorzugte Reste R sind gegebenenfalls substituierte C₁₋₄-Alkylgruppen, insbesondere Methyl und Ethyl, und gegebenenfalls substituierte C₆₋₁₀-Alkylgruppen, insbesondere Phenyl.

Weiter ist es bevorzugt, daß in der obigen Formel (I) x den Wert 0, 1 oder 2, und besonders bevorzugt 0 oder 1, aufweist. Ferner weisen vorzugsweise mindestens 60 und insbesondere mindestens 70 Stoffmengen-% der Silane der Formel (I) den Wert x = 1 auf. In bestimmten Fällen kann es noch günstiger sein, wenn mehr als 80 oder sogar mehr als 90 Stoffmengen-% (z. B. 100%) der Silane der Formel (I) den Wert x = 1 aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe können z. B. aus reinem Methyltriethoxysilan (MTEOS) oder aus Mischungen von MTEOS und Tetraethoxysilan (TEOS) als Komponente (b) hergestellt werden.

Die Verwendung von Silanen mit einer oder mehreren Gruppen R, die substituiert sind, empfiehlt sich insbesondere dann, wenn dem Verbundmaterial besondere Eigenschaften verliehen werden soll. Beispielsweise kann durch Einführung von Fluoratomen (z. B. in Form von substituierten aliphatischen (insbesondere Alkyl-) Resten) ein Verbundwerkstoff erhalten werden, der Wasser-, Schmutz-, Staub- und Öl-abweisende Eigenschaften aufweist.

Konkrete Beispiele für Silane der allgemeinen Formel (I) sind Verbindungen der folgenden Formeln:
 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{O}-\text{n-}\text{C}_3\text{H}_7)_4-\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, SiCl_4 , $\text{Si}(\text{OOCCH}_3)_4$, $\text{CH}_3\text{-SiCl}_3$, $\text{CH}_3\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-SiCl}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si-C}_3\text{H}_6\text{-Cl}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si(OH)}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_3\text{SiOH}$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OOCCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-SiCl}_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, HSiCl_3 , $\text{CH}_2=\text{CH-Si}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO-C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO-C}_3\text{H}_7\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.



Diese Silane lassen sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll, "Chemie und Technologie der Silane", Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße (1968).

Bezogen auf die oben genannten Komponenten (a), (b) und (c) beträgt der Anteil der Komponente (b) gewöhnlich 20 bis 95, vorzugsweise 40 bis 90 und besonders bevorzugt 70 bis 90 Masse-%, ausgedrückt als Polysiloxan der Formel: $\text{R}_x\text{SiO}_{(2-0.5x)}$, welches bei der Kondensation entsteht.

Die erfindungsgemäß verwendeten Silane der allgemeinen Formel (I) können ganz oder teilweise in Form von Vorkondensaten eingesetzt werden, d. h. Verbindungen, die durch teilweise Hydrolyse der Silane der Formel (I), entweder allein oder im Gemisch mit anderen hydrolysierbaren Verbindungen, entstanden sind. Derartige, im Reaktionsmedium vorzugsweise lösliche Oligomere können geradkettige oder cyclische niedermolekulare Teilkondensate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von z. B. etwa 2 bis 100, insbesondere etwa 2 bis 6, sein.

Die zur Hydrolyse und Kondensation der Silane der Formel (I) eingesetzte Wassermenge beträgt vorzugsweise 0,1 bis 0,9, und besonders bevorzugt 0,25 bis 0,75 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen. Oft werden besonders gute Ergebnisse mit 0,35 bis 0,45 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen erzielt.

Spezielle Beispiele für kolloidale anorganische Partikel (a) sind Sole und nanoskalige dispergierbare Pulver (Teilchengröße vorzugsweise bis zu 300, insbesondere bis zu 100 nm und besonders bevorzugt bis zu 50 nm) von SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, Y₂O₃, CeO₂, SnO₂, ZnO, Eisenoxiden oder Kohlenstoff (Ruß und Graphit), insbesondere von SiO₂.

Der Anteil der Komponente (a), bezogen auf die Komponenten (a), (b) und (c), beträgt gewöhnlich 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 40 und besonders bevorzugt 10 bis 20 Masse-%.

Zur Herstellung des Nanokompositen können als Eventualkomponenten (c) andere Zusatzstoffe in Mengen von bis zu 20 Masse-%, vorzugsweise bis zu 10 und insbesondere bis zu 5 Masse-% eingesetzt werden, z. B. Härtungskatalysatoren wie Metallsalze und Metallalkoxide (z. B. Aluminium-, Titan-, Zirkonalkoxide), organische Bindemittel wie Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Stärke, Polyethylenglykol und Gummi arabicum, Pigmente, Farbstoffe, flammhemmende Zusätze, Verbindungen glasbildender Elemente (z. B. Boräsäure, Borsäureester, Natriummethylat, Kaliumacetat, Aluminium-sek-butylat, etc.), Korrosionsschutzmittel und Beschichtungshilfsmittel. Die Verwendung von Bindemitteln ist erfindungsgemäß weniger bevorzugt.

Die Hydrolyse und Kondensation wird unter Sol-Gel-Bedingungen in Gegenwart saurer Kondensationskatalysatoren (z. B. Salzsäure) bei einem pH-Wert von vorzugsweise 1 bis 45 2 durchgeführt, bis ein viskoses Sol entsteht.

Vorzugsweise wird neben dem Lösungsmittel, das bei der Hydrolyse der Alkoxygruppen entsteht, kein zusätzliches Lösungsmittel angewandt. Falls gewünscht, können jedoch z. B. alkoholische Lösungsmittel, wie Ethanol, oder andere polare, protische oder aprotische Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethylformamid oder Butylglykol, eingesetzt werden.

Um eine günstige Solpartikel-Morphologie und Sol-Viskosität einzustellen, unterwirft man das erhaltene Nanokomposit-Sol vorzugsweise einem gezielten Nachreaktionschritt, bei dem die Reaktionsmischung mehrere Stunden bis mehrere Tage auf Temperaturen von 40 bis 120°C erwärmt wird. Besonders bevorzugt ist eine eintägige Lagerung bei Raumtemperatur oder eine mehrstündige Erwärmung auf 60–80°C. Hierbei entsteht ein Nanokomposit-Sol mit einer Viskosität von vorzugsweise 5 bis 500 mPas, besonders bevorzugt 10 bis 50 mPas. Selbstverständlich kann die Viskosität des Sols auch durch Zusatz von Lösungsmitteln oder Entfernung von Reaktions-Nebenprodukten (z. B. Alkoholen) auf für den speziellen Anwendungszweck geeignete Werte eingestellt werden. Der Nachreaktionsschritt kann auch vorzugsweise mit einer Reduktion des Lösungsmittelanteils gekoppelt werden.

Der Masseanteil des Nanokomposit am Verbundwerkstoff beträgt vorzugsweise 0,1 bis 80, insbesondere 1 bis 40 und besonders bevorzugt 1 bis 20 Masse-%.

Die Vereinigung von Substrat und Nanokomposit bzw. Nanokomposit-Sol erfolgt nach einer zumindest anfänglichen Hydrolyse der Komponente (b) und auf jeden Fall vor der abschließenden Härtung. Vorzugsweise wird das Nanokomposit-Sol vor dem Inkontaktbringen mit dem Substrat durch Zufuhr einer weiteren Wassermenge aktiviert.

Das Inkontaktbringen kann auf jede dem Fachmann bekannte und für den gegebenen Fall als sinnvoll erachtete Art und Weise erfolgen, z. B. durch einfaches Vermischen von Substrat und Nanokomposit-Sol, Tauchen, Sprühen, Rakeln, Spritzen, Schleudern, Gießen, Streichen, Bürsten usw. in das bzw. mit dem Nanokomposit-Sol. Um die Haftung zwischen Substrat und Nanokomposit zu verbessern, kann es sich in manchen Fällen als vorteilhaft erweisen, das Substrat vor dem Kontaktieren mit dem Nanokomposit bzw. dessen Vorstufe einer üblichen Oberflächen-Vorbehandlung zu unterziehen, z. B. Korona-Entladung, Entfetten, Behandlung mit Primern wie Aminosilanen, Epoxysilanen, Schlichten mit Stärke oder Siliconen, Komplexbildnern, Tensiden etc.

Der abschließende Härtung kann eine Trocknungsstufe bei Raumtemperatur oder leicht erhöhte Temperatur (z. B. bis zu ca. 50°C) vorangehen.

Die eigentliche Härtung bzw. eine Vorhärtung kann bei Raumtemperatur durchgeführt werden, erfolgt jedoch vorzugsweise durch Wärmebehandlung bei Temperaturen über 50°C, vorzugsweise über 100°C und besonders bevorzugt bei 150°C oder darüber. Die maximale Härtungstemperatur hängt u. a. vom Schmelzpunkt bzw. der Temperaturbeständigkeit des Substrats ab, liegt aber in der Regel bei 250 bis 300°C. Bei metallischen oder mineralischen Substraten sind aber auch wesentlich höhere Härtungstemperaturen möglich, z. B. 400 bis 500°C und darüber. Die Härtung kann gegebenenfalls in einer Schutzgasatmosphäre (z. B. N₂, Argon) durchgeführt werden, insbesondere wenn das Substrat oxidationsempfindlich ist. Übliche Härtungszeiten liegen im Bereich von Minuten bis Stunden, z. B. 2 bis 30 Minuten.

Neben der konventionellen thermischen Härtung (z. B. im Umluftofen) kommen als weitere Härtungsmethoden z. B. die photochemische Härtung (UV-VIS), die Elektronenstrahl-Härtung, Rapid Annealing und die Härtung mit IR- und Laserstrahlen in Frage.

Vor der Härtung kann der hergestellte Verbund gegebenenfalls auch noch einer Formgebung unterzogen werden.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des obigen Nanokomposit für die Beschichtung und/oder Konsolidierung der obigen Substrate. Der Begriff "Konsolidierung" soll hier alle Maßnahmen einschließen, die geeignet sind, das Substrat in verfestigter bzw. kompakter Form bereitzustellen und umfaßt somit z. B. eine Imprägnierung des Substrats mit Nanokomposit, eine Einlagerung des Substrats in eine Matrix aus Nanokomposit oder eine Verklebung bzw. Verbindung von Substraten bzw. Substrateilen mit Nanokomposit. Unter "Beschichtung" wird insbesondere eine teilweise oder vollständige Umhüllung eines Substrats mit einem Nanokomposit verstanden, um diesem Substrat oder Teilen davon besondere Eigenschaften zu verleihen, wie z. B. Oxidationsbeständigkeit, Flammmverzögerung, Hydrophobie, Olrophobie, Härte, Undurchlässigkeit, elektrische oder thermische Isolation.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung weiter erläutern.

In den folgenden Beispielen handelt es sich bei dem darin eingesetzten Kieselsol um ein wässriges Kieselsol der Firma BAYER ("Levasil 300/30") mit einem Feststoffgehalt von 30 Masse-% und einer Teilchengröße von 7 bis 10 nm. Wei-

ter werden in den Beispielen die folgenden Abkürzungen verwendet:

MTEOS = Methyltriethoxysilan

TEOS = Tetraethoxysilan

PTEOS = Phenyltriethoxysilan

ETEOS = Ethyltriethoxysilan

Beispiel 1

51,3 ml MTEOS (entsprechend 60 Stoffmengen-%), 19,1 ml TEOS (entsprechend 20 Stoffmengen-%) und 15,0 ml PTEOS (entsprechend 20 Stoffmengen-%) werden gemischt und die Hälfte dieser Mischung wird mit 11,7 ml Kieselsol (entsprechend 14,3 Masse-% Kiesolsolanteil) und 0,386 ml konzentrierter Salzsäure stark gerührt. Nach 5 Minuten wird die zweite Hälfte des Alkoxid-Gemisches zu dem Ansatz gegeben, worauf noch 5 Minuten weiter gerührt wird. Anschließend wird das entstandene Sol einem Nachreaktionsschritt (12stündiges Stehenlassen bei 60°C) unterzogen.

Vor der Anwendung werden dem Sol ca. 2,5 ml Wasser zugesetzt, um auf einen Wassergehalt von 0,5 Mol Wasser pro Mol hydrolysierbarer Gruppe zu kommen. Das resultierende Sol wird mit einer solchen Menge Sand einer Korngröße von ca. 1 mm vermischt, daß ca. 84% der Gesamtmasse aus dem Sand bestehen. Die Masse wird in einer Form festgestampft und bei 100°C 20 Minuten lang verfestigt. Man erhält einen mechanisch stabilen Formkörper, der auch bei einer 1-stündigen Temperaturbelastung bei 500°C nicht die Form verliert.

Beispiel 2

35 Entsprechend Beispiel 1 wird ein Kernsandbindemittel hergestellt aus 184 ml MTEOS, 51,4 ml TEOS, 62,8 ml Kieselsol und 1,71 ml 37% Salzsäure. Nach 15 Minuten Nachreaktion bei Raumtemperatur ist das Bindemittel einsatzbereit. Der Feststoffgehalt beträgt 327 g/l.

40 Trockener Kernsand wird mit dem Bindemittel in einer Menge vermischt, daß 1,5 Masse-% festes Bindemittel enthalten sind. Die feuchte Masse wird in einem Präßtempel 30 Minuten mit 100 kN Druck gepreßt und anschließend im Präßsteck eine Stunde bei 140°C gehärtet. Es resultiert ein anorganisch gebundener Gußkern, der beim Erhitzen auf 500°C keine giftigen Gase freisetzt und durch Ultraschalleinwirkung wieder definiert zerlegt werden kann.

Beispiel 3

50 Mit dem Bindemittel aus Beispiel 2 werden Kohlefaser-gewebe durch Foulardieren getränkt und anschließend in mehreren Lagen in einer Heißpresse 20 Minuten bei 140°C unter einem Druck von 100 kN gehärtet.

55 Man erhält ein festes, elastisches Kohlefaser-Verbundmaterial, das aufgrund des anorganischen Bindemittels auch temperaturstabil ist. So kann ein 10 × 1 cm großer Streifen aus diesem Material mit zwei Bunsenbrennern mehr als 30 Minuten erhitzt werden, ohne daß die Kohlefasern verglühen. Im Vergleich dazu brennt ein Epoxidharz-gebundener Gewebestreifen bei Belämmung und reißt nach 10 Minuten ab.

Beispiel 4

65 Mit dem Bindemittel aus Beispiel 2 werden Aramid-Gewebe durch Foulardieren getränkt und anschließend in mehreren Lagen in einer Heißpresse 20 Minuten bei 140°C unter

einem Druck von 100 kN gehärtet.

Man erhält ein festes, elastisches Faserverbundmaterial, das gegenüber organisch gebundenen Aramidgeweben erhöhte thermische Beständigkeit aufweist.

Beispiel 5

22 g Aluminiumpulver werden mit dem Bindemittel aus Beispiel 2 versetzt, so daß 15 Masse-% des Gesamt-Feststoffgehalts aus Bindemittel besteht. Anschließend wird die feuchte Masse in ein Preßbesteck (Durchmesser 4 cm) eingefüllt und 30 Minuten bei 50 kN Druck verpreßt. Die Aushärtung erfolgt im Preßbesteck 1 Stunde bei 80°C.

Man erhält einen Preßling aus einem Metall-Glas-Komposit, der bis zu Temperaturen von 550°C thermisch nachgehärtet werden kann und dann glasartige Härte bei hoher thermischer Leitfähigkeit aufweist.

Beispiel 6

Entsprechend Beispiel 1 wird ein Bindemittel dadurch hergestellt, daß man 670 ml MTEOS und 186 ml TEOS mischt und im Verhältnis 1 : 1 aufteilt. Die Hälfte der Mischung wird mit 192 g Kieselsol (SNOWTEX 50 von Nissan Chemicals) intensiv gerührt und mit 4,4 g konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach 5 Minuten wird die zweite Hälfte der Silanmischung zugegeben.

Nach einer Nachreaktionsphase von 12 Stunden wird das Nanokomposit-Sol mit 10 Vol-% Wasser intensiv vermischt und noch weitere 5 Minuten gerührt. Hierauf mischt man Flammruß in einer Menge zu, daß das Bindemittel 20% des Feststoffgehaltes ausmacht. Die Masse wird in ein beheiztes Preßwerkzeug (4 cm Durchmesser) gegeben und 30 Minuten bei 140°C unter einem Druck von 20 kN gehärtet.

Man erhält einen festen Formkörper aus einem SiO₂-Kohlenstoff-Komposit, der bis zu Temperaturen von 1000°C mechanisch stabil ist.

Beispiel 7

Mit dem Bindemittel aus Beispiel 6 werden Aramid-Gewebe durch Foulardieren getränkt und anschließend in mehreren Lagen in einer Heißpresse 20 Minuten bei 140°C unter einem Druck von 100 kN gehärtet.

Man erhält ein im Vergleich zu dem Material aus Beispiel 4 flexibleres Faserverbundmaterial, das gegenüber organisch gebundenen Aramid-Geweben erhöhte thermische Beständigkeit aufweist.

Beispiel 8

803 ml MTEOS und 223 ml TEOS werden gemischt und im Verhältnis 1 : 1 aufgetrennt. Eine Hälfte der Silanmischung wird mit 165 g ZrO₂-Sol (NZS-30A von Nissan Chemicals) und 4,4 g konzentrierter Salzsäure intensiv gerührt und nach 5 Minuten mit der zweiten Hälfte der Silanmischung vermischt.

Nach einer Nachreaktionsphase von 12 Stunden wird das Bindemittel mit 10 Vol-% Wasser intensiv vermischt und noch weitere 5 Minuten gerührt. Zu der erhaltenen Mischung wird Bornitrid einer mittleren Korngröße von 1 µm in einer solchen Menge gegeben, daß 85% der Gesamtmasse aus Bornitrid bestehen. Die resultierende Masse wird in einer Dicke von ca. 0,5 mm auf eine Glasplatte aufgestrichen. Nach 12-stündigem Trocknen bei Raumtemperatur wird die Schicht entfernt und als freistehender Formkörper bei 500°C gesintert. Man erhält einen festen Formkörper.

Beispiel 9

1. Herstellung des Sols

5 Zu einer Mischung von 65,4 ml MTEOS und 18,3 ml TEOS werden unter starkem Rühren 16,7 ml Kieselsol und 0,49 ml konzentrierte Salzsäure gegeben. Nach der Umsetzung der Silane wird das Sol in einem Eibad gekühlt und mit einem Glasfaserfilter (Firma Schleicher und Schüll, Resist 40 GF) filtriert.

2. Anwendung des Sols

15 100 g Glasschaumperlen werden mit 20 ml des obigen Sols vermischt und bei einem Druck von 4,4 MPa in einer Preßform mit einem Durchmesser von 12 cm 5 Minuten lang verpreßt. Anschließend wird der Preßling in einem Umluft-Trockenschrank 8 Stunden lang einer Temperatur von 80°C ausgesetzt.

20 20 Man erhält einen Formkörper, der bei einer Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes des Rohmaterials formstabil bleibt (Anteil der Glasperlen im Formkörper 6 Masse-%).

Beispiel 10

25 Ein aus 47,9 ml MTEOS, 17,9 ml TEOS, 15,4 ml ETEOS sowie 16,4 ml Kieselsol und 0,48 ml konzentrierter Salzsäure hergestelltes Sol wird 15 Minuten nach seiner Herstellung mit Ethanol auf einen Feststoffgehalt von 3 Masse-% verdünnt.

30 Daraufhin tränkt man mit diesem Produkt Baumwollgewebe mit einem Flächengewicht von 50 g/m², das anschließend zwischen zwei Gummiwalzen ausgepreßt wird. Nach 20-minütiger Trocknung bei 100°C erhält man ein imprägniertes Gewebe mit festem Griff. Die Imprägnierung wird auch bei mehrmaligem Waschen nicht entfernt.

Beispiel 11

40 40 Man verfährt wie in Beispiel 10 mit der Ausnahme, daß 5 Minuten vor der Verdünnung 1% ein Fluorsilan (Tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl-1-triethoxsilan) zugesetzt wird und daß durch die Verdünnung ein Feststoffgehalt von 1,5 Masse-% erhalten wird. Das Baumwollgewebe wird dadurch Schmutz- und Wasser/Öl-abweisend mit weichem Griff. Die Imprägnierung wird auch durch mehrmaliges Waschen des Gewebes nicht entfernt.

Beispiel 12

50 50 Ein gereinigtes Edelstahlblech (1.4301) wird mit einem wie in Beispiel 9 hergestellten Sol mit einer Ziehgeschwindigkeit von 2 mm/s tauchbeschichtet. Das Substrat wird 5 Minuten an Luft getrocknet und anschließend in einer N₂-Atmosphäre mit einer Heizrate von 1 K/Minute auf 600°C erhitzt. Hierbei wird ein glasartiger Überzug mit einer Dicke von 3 µm auf dem Edelstahlblech erhalten. Das beschichtete Edelstahlblech kann an Luft bis zu einer Temperatur von 500°C thermisch belastet werden, ohne daß eine Verfärbung des Bleches auftritt.

Beispiel 13

55 65 Ein gereinigtes Aluminiumblech wird wie in Beispiel 12 beschrieben beschichtet und nach dem Trocknen 1 Stunde lang an Luft bei einer Temperatur von 500°C gehalten. Hierdurch wird eine glasartige Schicht mit einer Dicke von 3 µm erhalten. Das so beschichtete Blech zeigt in konzentrierter

Salzsäure keine Gasentwicklung, während sich ein unbeschichtetes Blech unter starker Gasentwicklung auflöst.

Beispiel 14

Ein gereinigtes Edelstahlblech (1.4301) wird mit einer Mischung aus 2,5 ml Natriumwasserglas (37/40) und 47,5 ml Wasser tauchbeschichtet (Primer) und bei 80°C getrocknet. Anschließend wird das Edelstahlblech wie in Beispiel 12 beschrieben beschichtet und nach dem Trocknen mit einer Heizrate von 1 K/Min. 1 Stunde in Luft bei 550°C erhitzt. Das so beschichtete Edelstahlblech kann an Luft bis zu einer Temperatur von 500°C thermisch belastet werden, ohne daß eine Verfärbung des Bleches auftritt.

Patentansprüche

1. Verbundwerkstoff, gekennzeichnet durch ein Substrat und ein damit in funktionellem Kontakt stehendes Nanokomposit, das erhältlich ist durch Oberflächenmodifizierung von

- a) kolloidalen anorganischen Partikeln mit
- b) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)



worin die Reste A gleich oder verschieden sind und Hydroxylgruppen oder hydrolytisch abspaltbare Gruppen darstellen, ausgenommen Methoxy, die Reste R gleich oder verschieden sind und hydrolytisch nicht abspaltbare Gruppen darstellen und x den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane $x \geq 1$ ist; unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses mit einer unterstöchiometrischen Wassermenge, bezogen auf die vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen, unter Bildung eines Nanokomposit-Sols, gegebenenfalls weitere Hydrolyse und Kondensation des Nanokomposit-Sols vor dem Inkontaktbringen mit dem Substrat und anschließende Härtung.

2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenmodifizierung in Gegenwart eines sauren Kondensationskatalysators bei einem pH-Wert von 1 bis 2 durchgeführt worden ist.

3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Nanokomposit-Sol einer mehrstündigen bis mehrtagigen Nachreaktion bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 120°C unterzogen worden ist.

4. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die kolloidalen anorganischen Partikel (a) ausgewählt sind aus Solen und nanoskaligen, dispergierbaren Pulvern von SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , SnO_2 , ZnO , Eisenoxiden oder Kohlenstoff.

5. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung des Nanokomposit-Sols andere Zusatzstoffe (c) verwendet worden sind, z. B. Härtungskatalysatoren, organische Bindemittel, Pigmente, Farbstoffe, flammhemmende Zusätze, Verbindungen glasbildender Elemente, Korrosionsschutzmittel und/oder Beschichtungshilfsmittel.

6. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 40 und besonders bevorzugt 10 bis 20 Masse-% der Komponente (a) zur Herstellung des Nanokomposit eingesetzt worden sind.

7. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß 20 bis 95, vorzugsweise 40 bis 90 und besonders bevorzugt 70 bis 90 Masse-% der Komponente (b), ausgedrückt als Polysiloxan der Formel:

$R_x\text{SiO}_{(2-0.5x)}$, zur Herstellung des Nanokomposit eingesetzt worden sind.

8. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß nicht mehr als 20, vorzugsweise nicht mehr als 10 und besonders bevorzugt nicht mehr als 5 Masse-% der anderen Zusatzstoffe (c) zur Herstellung des Nanokomposit eingesetzt worden sind.

9. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Reste A in Formel (I) C_{2-4} -Alkoxygruppen, vorzugsweise Ethoxygruppen, sind.

10. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß R in Formel (I) für eine gegebenenfalls substituierte C_{1-4} -Alkylgruppe und/oder eine gegebenenfalls substituierte C_{6-10} -Arylgruppe, vorzugsweise eine Methyl-, Ethyl- und/oder Phenylgruppe, steht.

11. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß x in Formel (I) den Wert 0, 1 oder 2, vorzugsweise 0 oder 1, hat.

12. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 60 und vorzugsweise mindestens 70 Stoffmengen-% der Komponente (b) Silanc der Formel (I) mit $x \geq 1$, und bevorzugt $x = 1$, sind.

13. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächenmodifizierung mit 0,1 bis 0,9, vorzugsweise 0,25 bis 0,75 Mol Wasser pro Mol der vorhandenen hydrolysierbaren Gruppen durchgeführt worden ist.

14. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Masseanteil des Nanokomposit 0,1 bis 80, vorzugsweise 1 bis 40 und besonders bevorzugt 1 bis 20 Masse-%, beträgt.

15. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Substratmaterial ausgewählt ist aus Metallen, Nichtmetallen, Glas, Keramik, Kohlenstoff, Oxiden, Nitriden, Carbiden, Boriden, Kunststoffen, Holz, Naturfasern und Mineralien, ausgenommen Glasfasern, Mineralfasern und Holzwerkstoffe.

16. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Härtung thermisch, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50°C und 300°C, erfolgt.

17. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 16 in Form eines mit dem Nanokomposit beschichteten Substrats, eines mit dem Nanokomposit imprägnierten Gewebes oder eines mit dem Nanokomposit konsolidiertes Substratmaterial umfassenden Formkörpers.

18. Verwendung eines wie in den Ansprüchen 1 bis 13 definierten Nanokomposit zur Beschichtung und/oder Konsolidierung von teilchen-, flocken-, faser-, band-, blatt-, folien-, platten-, block- oder schichtförmigen Substraten.